



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 14 647 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 14 647.7
㉑ Anmeldetag: 27. 4. 94
㉒ Offenlegungstag: 2. 11. 95

㉓ Int. Cl.⁸:
C 07 C 13/28
C 07 C 43/162
C 07 C 43/15
C 07 C 33/03
C 07 C 69/533
C 07 C 69/54
C 09 K 19/30
G 09 F 9/35
G 02 F 1/13

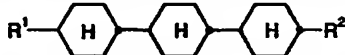
DE 44 14 647 A 1

㉔ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE; Rieger,
Bernhard, Dr., 64839 Münster, DE; Junge, Michael,
Dr., 64319 Pfungstadt, DE; Tarumi, Kazuaki, Dr.,
64342 Seeheim-Jugenheim, DE

㉖ Cyclohexanderivate und flüssigkristallines Medium

㉗ Die Erfindung betrifft Cyclohexanderivate der Formel I,

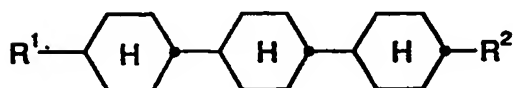


worin R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, sowie deren Verwendung in flüssigkristallinen Medien.

DE 44 14 647 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Cyclohexanderivate der Formel I,



10 wobei

mindestens einer der Reste

R¹ und R² einen Alkenylrest mit 2 bis 7 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch —O— oder —COO— ersetzt sein kann,

bedeutet und der andere Rest R¹ oder R² einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN oder CF₂ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— oder —CO— so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeutet.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe Nematogenität.

Im Hinblick auf die verschiedensten Einsatzbereiche derartiger Verbindungen mit niedrigem Δε war es jedoch wünschenswert, weitere Verbindungen mit hoher Nematogenität zur Verfügung zu haben, die auf die jeweiligen Anwendungen genau maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich STN-Mischungen mit überraschend guter Steilheit realisieren. Im Vergleich zu den entsprechenden dialkylierten Verbindungen weisen diese Substanzen höhere Klärpunkte, eine bessere Löslichkeit, sowie eine wesentlich geringere Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen auf.

Ähnliche Verbindungen sind in der EP 0 256 097 B1 beschrieben, diese weisen jedoch im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Verbindungen einen Alkenyloxyrest statt eines Alkenylrests auf.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem nematischen Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten. Diese Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

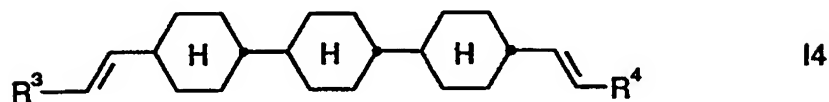
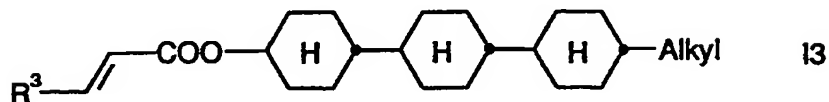
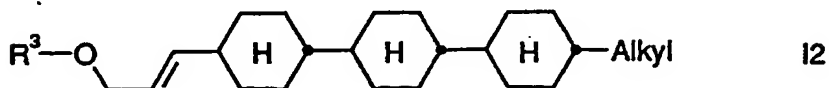
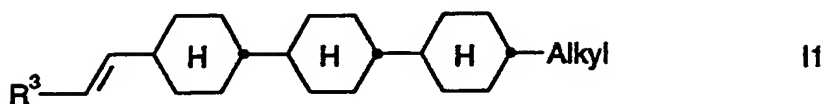
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppe von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln I1 und I4:

(R³, R⁴: H oder C₁–₅-Alkyl)



R^3 bzw. R^4 bedeutet in den Teilformeln I1 bis I4 vorzugsweise H oder Methyl.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ und eine durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder eine Oxy-carbonylgruppe $-\text{O}-\text{CO}-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-\text{CH}=\text{CH}-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder $\text{CO}-\text{O}$ oder $\text{O}-\text{CO}$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R^1 oder R^2 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF_3 in ω -Position.

Falls R^1 und/oder R^2 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R^1 und R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 1-Methylheptoxy.

Falls R^1 oder R^2 einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxypentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R^1 und R^2 verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

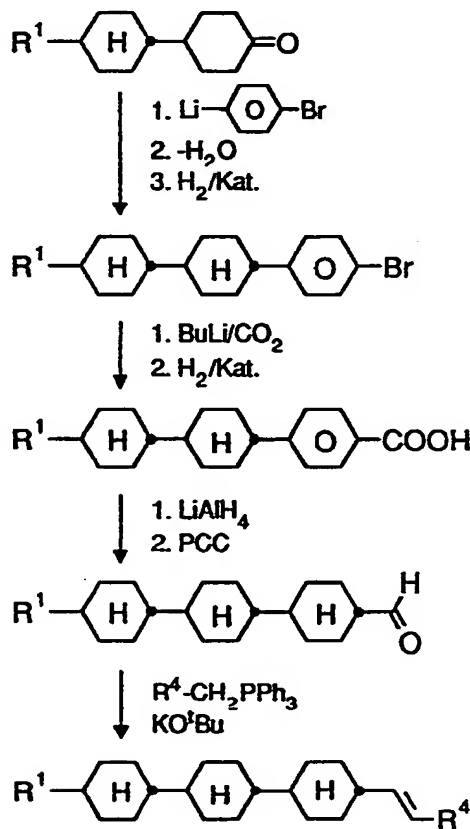
In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cyclohexanringe trans-1,4-disubstituiert sind.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. wie folgt hergestellt werden:
(R^3, R^4 : H oder Alkyl)

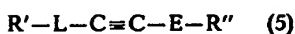
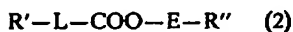
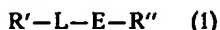
Schema 1



Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxy-

benzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus —Phe—, —Cyc—, —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —Pyr—, —Dio—, —G—Phe— und —G—Cyc— sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Bio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe—Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe —Phe—Phe—, —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe —Phe—Cyc—, —Cyc—Cyc—, —G—Phe— und —G—Cyc—.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' —F, —Cl, —NCS oder —(O)_iCH₂—(k+1)F_kCl₁, wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R'' diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R'' die Bedeutung —F, —Cl, —NCS, —CF₃, —OCHF₂ oder —OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R'' —CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a—5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A:
0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B:
0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C:

0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

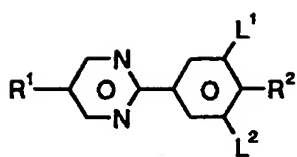
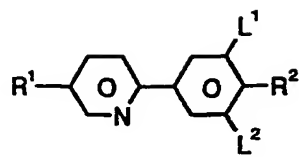
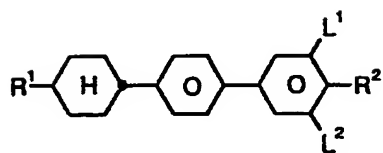
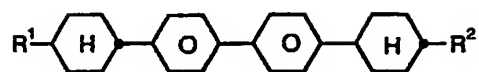
Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

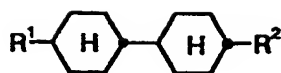
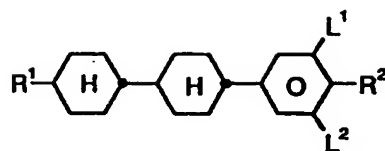
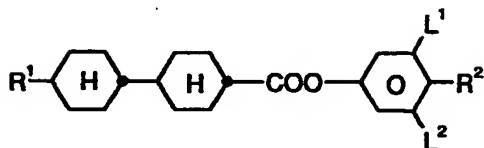
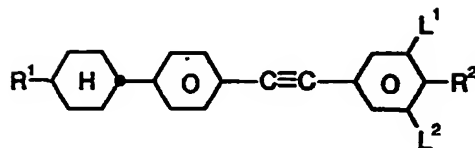
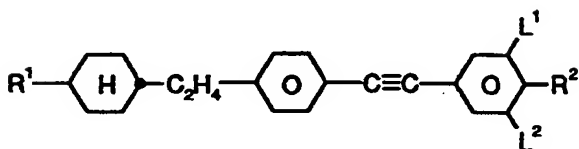
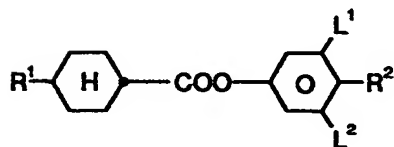
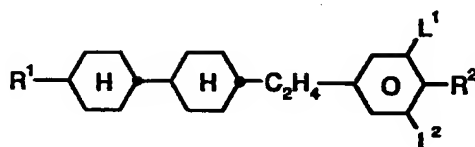
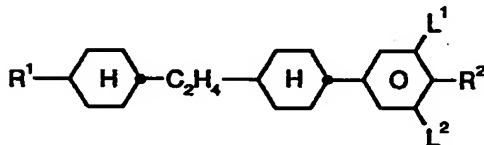
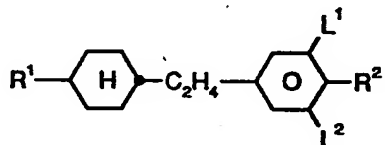
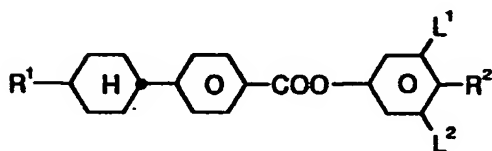
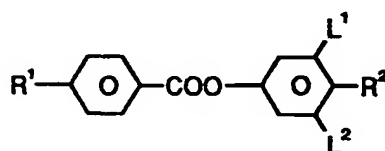
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

Code für R^1 , R^2 , L^1 und L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₃	H	H
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH_2CF_2H	F	F

Tabelle A

**PYP****PYRP****BCH****CBC**

**CCH****CCP****CP****CPTP****CEPTP****D****ECCP****CECF****EPCH****HP****ME**

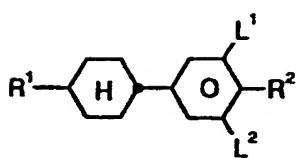
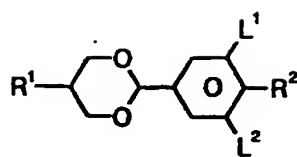
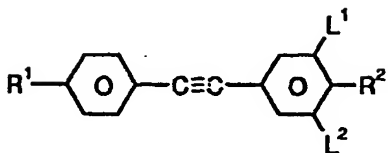
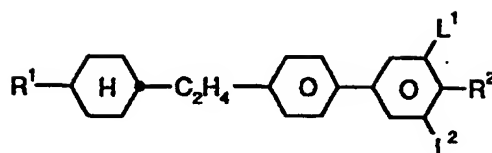
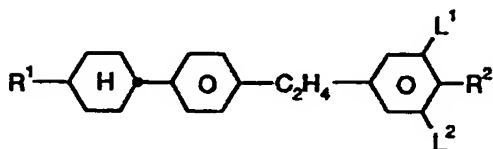
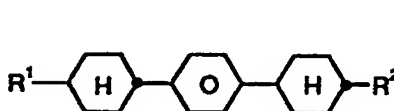
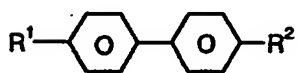
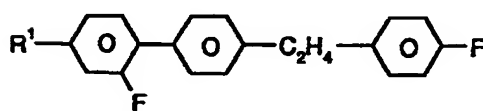
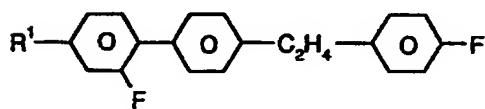
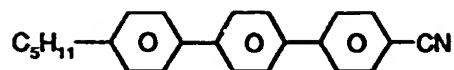
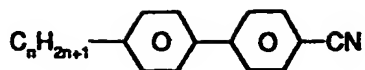
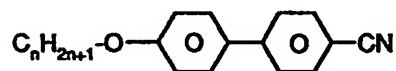
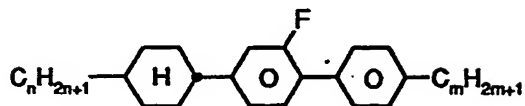
**PCH****PDX****PTP****BECH****EBCH****CPC****B****FET-nF****FET-nCl**

Tabelle B

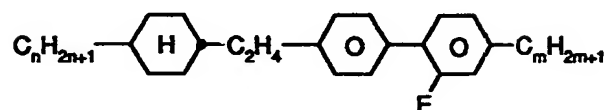
5

**T15****K3n**

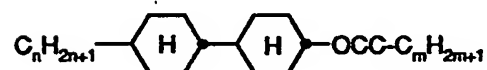
10

**M3n****BCH-n.Fm**

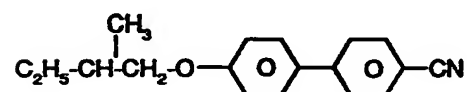
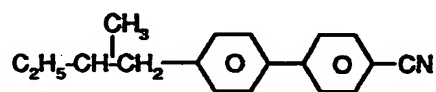
15

**Inm**

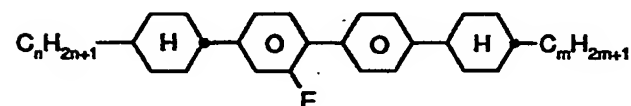
25

**C-nm**

30

**C15****CB15**

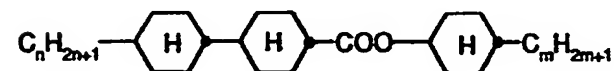
35

**CBC-nmF**

45

**CCPC-nm**

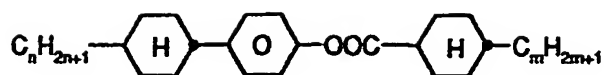
50

**CH-nm**

55

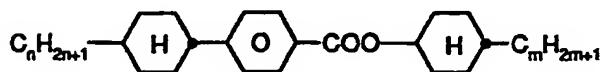
60

65



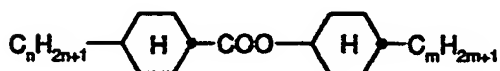
HD-nm

5



10

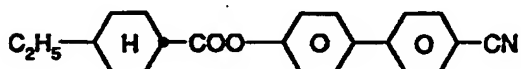
HH-nm



15

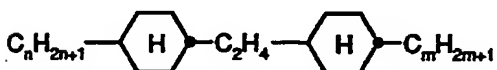
OS-nm

20



25

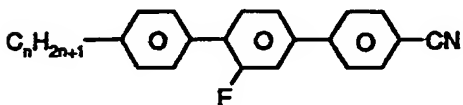
CHE



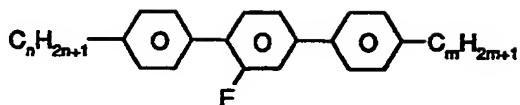
30

ECCH-nm

35

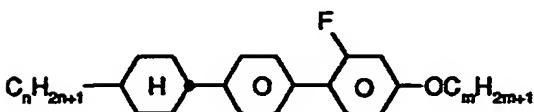


T-nFN



T-nFm

40



BCH-nOmF

45

50

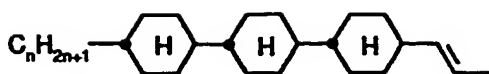


CC-n-V

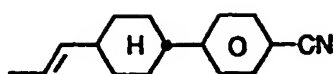
55

60

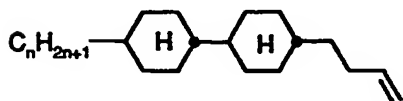
65



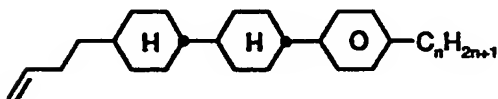
CC-n-V1



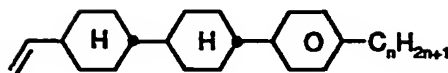
CP-1V-N



CC-n-2V



CCP-n-2V



CCP-n-V



CCP-n-V1

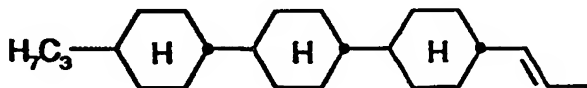
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

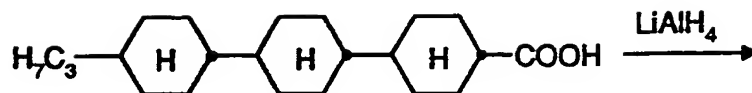
Folgende Abkürzungen werden verwendet:

DMF: N,N-Dimethylformamid
DMEU: 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
KOT: Kalium-tertiär-butanolat
THF: Tetrahydrofuran
pTsOH: p-Toluolsulfonsäure

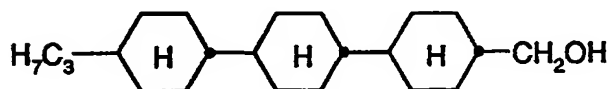
Beispiel 1



Schritt 1.1



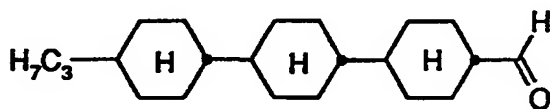
I



II

0,206 mol Lithiumaluminiumhydrid werden in 130 ml THF suspendiert und mit einer Lösung von 0,206 mol I gelöst in 620 ml THF tropfenweise versetzt. Man kocht 2,5 h unter Rückfluß, läßt auf 5–10°C abkühlen und versetzt vorsichtig mit 8 ml H₂O und 70 ml THF. Nach Zugabe von 90 ml einer ges. Natriumcarbonatlösung wird mit Wasser und Methyl-tert. Butylether versetzt und wie üblich aufgearbeitet.

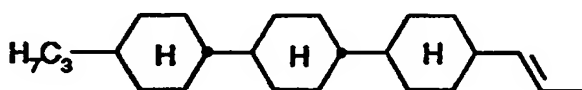
Schritt 1.2



III

0,17 mol Pyridiniumchlorochromat und 28 g Celite werden in 220 ml 1,2-Dichlorpropan suspendiert und unter Rühren mit 0,17 mol II gelöst in 1,2 l 1,2-Dichlorpropan versetzt. Man rührt über Nacht, saugt den Niederschlag ab und arbeitet das Filtrat wie üblich auf.

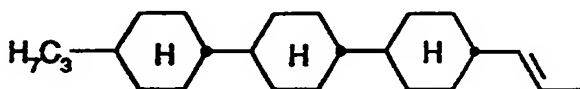
Schritt 1.3



IV

0,204 mmol III und 0,224 mol Ethyltriphenylphosphoniumbromid werden in 25 ml THF gelöst und bei 0°C in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und tropfenweise mit 2,4 g Kalium-tert.butylat gelöst in 20 ml THF bei –70°C versetzt. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, versetzt mit Wasser und Kochsalzlösung, säuert mit 2 N Salzsäure an und arbeitet wie üblich auf.

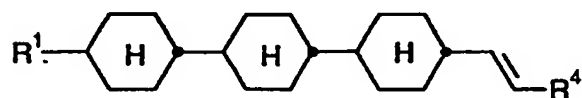
Schritt 1.4



V

In einer Stickstoffatmosphäre werden 23,3 mmol IV in 30 ml Toluol gelöst und mit 6,2 mmol Benzolsulfonsäure-Natriumsalz und 8,5 ml 1 N Salzsäure am Rückfluß gekocht. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. Das

Produkt wird mit Dichlormethan über eine Kieselgelsäule eluiert. K 80 S_B 248 N 259 I; $\Delta\epsilon = 1,75$.
Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



10 hergestellt:

R¹

R⁴

C₂H₅

CH₃

C₂H₅

C₂H₅

C₂H₅

n-C₃H₇

n-C₃H₇

CH₃

n-C₃H₇

C₂H₅

n-C₃H₇

n-C₃H₇

n-C₅H₁₁

CH₃

n-C₅H₁₁

C₂H₅

n-C₅H₁₁

n-C₃H₇

n-C₅H₁₁

CH₃

n-C₅H₁₁

C₂H₅

CH₃-CH=CH-

n-C₃H₇

CH₃-CH=CH-

CH₃

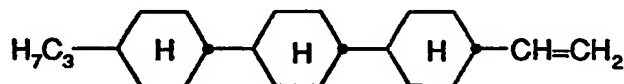
CH₃-CH=CH-

C₂H₅

CH₃-CH=CH-

n-C₃H₇

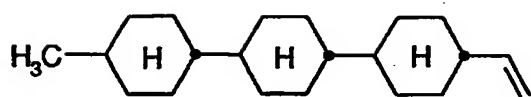
Beispiel 2



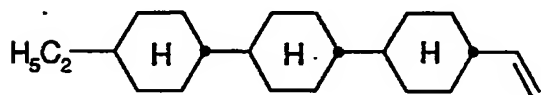
40 0,0204 mol III und 0,0204 mol Methyltriphenylphosphoniumbromid, werden in 25 ml THF in einer Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0—-5°C gekühlt. Nach Zugabe von 2,4 g Kalium-tert.butylat gelöst in 20 ml bei -5°C läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. K 37 S_B 225 N 235,1 I $\Delta n = +0,089$; $\Delta\epsilon = 1,75$.

45 Die Isomerisierung erfolgt analog Schritt 1.4.

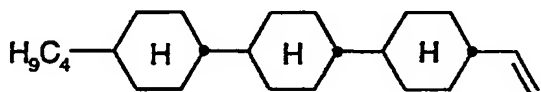
Analog werden die folgenden Verbindungen



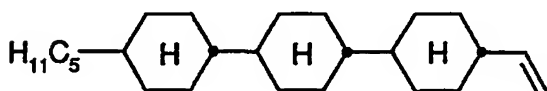
5



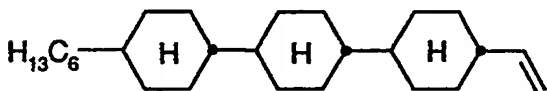
10



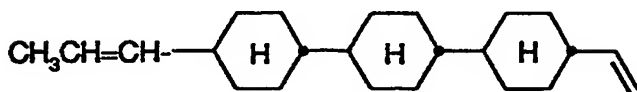
15



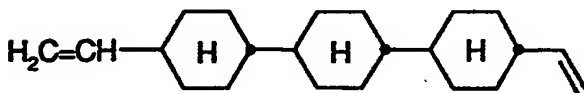
20



25



30



35

hergestellt.

40

Mischungsbeispiele

Beispiel A

45

PCH-3	22,0%
PCH-4	11,0%
PCH-5	9,0%
PCH-301	17,0%
CCP-2OCF ₃	6,0%
CCP-3OCF ₃	6,0%
CCP-4OCF ₃	6,0%
CCP-5OCF ₃	6,0%
CBC-33F	4,0%
CBC-53F	3,0%
CCC-3-V	10,0%
Klärpunkt [°C]: +86 $\Delta n[589\text{nm}, 20^\circ\text{C}]: +0,1067$ STN 240° dΔn [μm]: 0,85 V(100,20) [V]: 2,22 V ₉₀ /V ₁₀ : 1,044	

55

60

65

Beispiel B

PCH-3	21,8%	— II
ME2N.F	2,6%	
ME3N.F	3,0%	
K6	8,0%	
PCH-301	4,0%	
CCH-34	10,8%	
CCH-35	7,2%	
CCC-3V	12,0%	
CP-1V-N	3,0%	
CC-3-2V	9,0%	
CCP-1-V	9,0%	
CCP-1-V1	8,4%	
CCP-3OCF ₃	1,2%	
Klärpunkt[°C]: +79		

Beispiel C

PCH-3	25,0%
CP-1V-N	5,0%
ME2N.F	3,0%
ME3N.F	3,0%
K6	5,0%
PCH-301	2,0%
CCH-34	3,0%
CCH-35	4,0%
CC-3-2V	15,0%
CCP-1-V	15,0%
CCP-1-V1	4,0%
CCC-3-V	10,0%
Klärpunkt[°C]: +82	

Beispiel D

PCH-3	25,0%
CP-1V-N	5,0%
ME2N.F	2,0%
ME3N.F	3,0%
ME4N.F	4,0%
PCH-301	2,0%
CCH-34	9,0%
CCH-35	4,0%
PTP-102	2,0%
CC-3-2V	15,0%
CCP-1-V	15,0%
CCP-1-V1	4,0%
CCC-3-V	10,0%
Klärpunkt[°C]: +81	

Beispiel E

PCH-3	19,0%	
PCH-4	9,0%	
ME2N.F	2,0%	5
ME3N.F	2,0%	
K6	6,0%	
PCH-301	12,0%	
CCH-34	16,0%	
CCP-1-V	14,0%	10
CCP-1-V1	10,0%	
CCC-3-V	10,0%	
Klärpunkt [°C]: +83		15

Beispiel F

PCH-3	24,0%	
PCH-4	18,0%	20
PCH-301	11,0%	
PCH-302	5,0%	
BCH-301	8,0%	
BCH-302	8,0%	25
CCH-34	16,0%	
CCC-3-V	10,0%	
Klärpunkt [°C]: +81		
Δn [589 nm, 20°C]: +0,1103		
STN 240° $d\Delta$ [μm]: 0,85		30
$V_{(10020)}$ [V]: 2,30		
V_{90}/V_{10} : 1,042		

Beispiel G

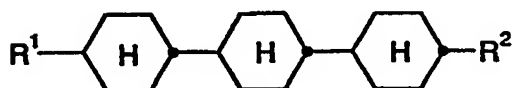
PCH-3	21,0%	
PCH-4	9,0%	
PCH-5	9,0%	40
PCH-301	16,0%	
CCP-2OCF ₃	5,0%	
CCP-3OCF ₃	5,0%	
CCP-4OCF ₃	5,0%	
CCP-5OCF ₃	5,0%	45
PTP-201	2,0%	
CCC-1-V	13,0%	
CCC-3-V	10,0%	
Klärpunkt [°C]: +84		50
Δn [589 nm, 20°C]: +0,1070		
STN 240° $d\Delta$ [μm]: 0,85		
$V_{(10020)}$ [V]: 2,28		55
V_{90}/V_{10} : 1,04		

Beispiel H

PCH-3	23,0%
PCH-4	16,0%
PCH-302	22,0%
K6	3,0%
CCP-3OCF ₃	4,0%
CPTP-301	4,0%
CPTP-302	3,0%
PTP-201	5,0%
BCH-301	5,0%
BCH-302	5,0%
CCC-3-V	10,0%
Klärpunkt [°C]: +85	
Δn [589 nm, 20° C]: +0,1405	
STN 240° d Δn [μm]: 0,85	
$V_{(10.0.20)}$ [V]: 2,23	
V_{90}/V_{10} 1,045	

Patentansprüche

1. Cyclohexanderivate der Formel I,

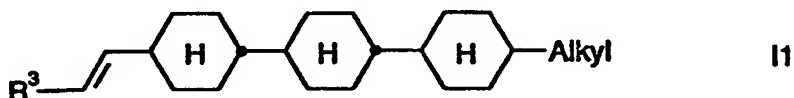


wobei

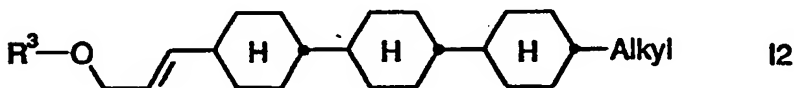
mindestens einer der Reste

R^1 und R^2 einen Alkenylrest mit 2 bis 7 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$ ersetzt sein kann, bedeutet und der andere Rest R^1 oder R^2 einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN oder CF_2 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-O-$ oder $-CO-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeutet.

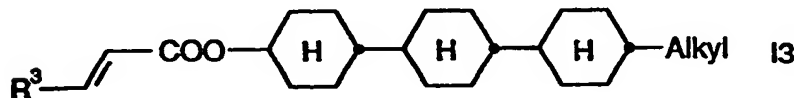
2. Verbindungen der Formel II,

worin R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet.

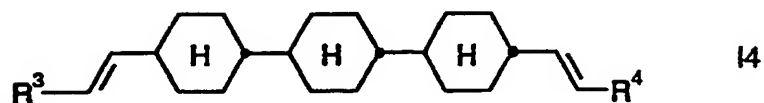
3. Verbindungen der Formel I2,

worin R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I3

worin R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist.

5. Verbindungen der Formel I4



- worin R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten.
6. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien.
7. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.
8. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.
9. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 7 enthält.

- Leerseite -